

⑬ Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月9日

G 03 G 9/087

15/01
15/02

1 0 1

2122-2H
7428-2H
7144-2H

G 03 G 9/08

3 2 5
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 カラートナー及び該カラートナーを用いた画像形成方法

⑯ 特 願 平2-76637

⑰ 出 願 平2(1990)3月28日

⑱ 発 明 者 岡 戸 謙 次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

カラートナー及び該カラートナーを用いた画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも非磁性着色剤含有スチレン系樹脂粒子と無機酸化物および有機樹脂粒子とを含むカラートナーにおいて、

① 結着樹脂であるスチレン系樹脂が、GPC による分子量分布の分子量10000 以下に少なくとも1つの極大を有し、分子量10000 以上には極大がなく、分子量分布の10000 以下、10000 ~ 50000、50000 以上の範囲の面積 A, B, C の割合がそれぞれ55~80%, 5~25%, 5~20%であり、

② 該有機樹脂粒子が、20~800nm の粒径を有し、比電気抵抗が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ であり、かつ、本発明で用いるキャリアと摩擦帯電させたときに、着色剤含有スチレン系樹脂粒子と逆極性に帯電し、

③ トナーの体積平均径が6~10 μm であり、5 μm 以

下の粒径を有するトナー粒子が15~40個数%、12.7~16.0 μm が0.1~5.0 体積%、16 μm 以上が1.0 体積%以下含有され、6.35~10.1 μm のトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d} v}{N} \leq 14$$

ここで V : 6.35~10.1 μm の粒径を有するトナー粒子の体積%

N : 6.35~10.1 μm の粒径を有するトナー粒子の個数%

$\bar{d} v$: 全トナー粒子の平均体積径

を満足することを特徴とするカラートナー。

(2) ① 外部より電圧を印加した帯電部材を被帯電体に接触させて帯電を行なう帯電工程であって、前記帯電部材は導電性ゴム層と、その導電性ゴム層より外側であって、且つ少なくとも上記被帯電体に接触する部分に離型性被膜とを有することを特徴とする帯電工程と、② 被帯電体を請求項(1)記載のトナーで現像を行う現像工程と、③ 転写工程、及び④ クリーニング工程を有することを特徴

とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法におけるカラートナーおよび該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。更に詳しくは、外部より電圧を印加した帯電部材を被帯電部材に接触させて帯電を行う帯電工程を有する画像形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、電子写真装置等における帯電手段としてコロナ放電器が知られているが、コロナ放電器は高電圧を印加しなければならない、オゾンが発生し、帯電部材が当接部において感光体停止時に感光体表面に多量のトナーが固着する、あるいはその領域が画像ボケを生じ

そこで、最近ではコロナ放電器を利用しないで大帯電という問題点があった。また、帯電部材のゴム接触帯電手段を利用することが検討されている。具体的には帯電部材である導電性ローラに電圧を印加してローラを被帯電体である感光体に接触させて感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。このような接触帯電手段を用いればコロナ

帯電器と比較して低電圧化がはかれ、オゾン発生量も減少する。

例えば、特公昭50-13661号公報においては、芯金にナイロン又はポリウレタンゴムからなる誘電体を被覆したローラを使うことによって感光紙を帯電する時に低電圧印加を可能にしている。

しかしながら、上記従来例において、芯金にナイロンを被覆した時ゴム等の弾性がないので被帯電体と十分な接触を保つことができず、帯電不良

を起こしてしまう。一方、芯金にポリウレタンゴムの被覆層を被覆すると、ゴム系材料に含浸している軟化剤がしみ出てきて被帯電体に感光体を使用すると帯電部材が当接部において感光体停止時に感光体

表面に多量のトナーが固着する、あるいはその領域が画像ボケを生じ、また、帯電部材のゴム系材料中の軟化剤がしみ出てきて感光体表面に付着すると、感光体が低抵抗化して画像流れが起きてひどい時には使用不能となったり感光体表面に残留したトナーが帯電部材の表面に付着し、フィルミング現象が発生することがあった。そして、

帯電部材表面に多量のトナーが固着すると帯電部材表面が絶縁化し帯電部材の帯電能力が失われ感光体表面の帯電が不均一となり、画像に影響が出てしまうという欠点があった。

一方、負帯電性の非磁性カラートナーを用いた現像工程を組み合わせた場合には、加えて種々の問題点が発生した。

このトナーは、磁性体を含まず、また、色の彩度上の観点からカーボンブラック等の導電性物質も含まないことが多い。このため、特に低温低湿下では帯電をリークする部分がなく、通常トナーに比べてより帯電が過大になりやすい。特に、負帯電性のカラートナーは、この傾向が顕著である。これは、流動性付与剤として用いられている負帯電性の疎水性シリカが原因であるところが多い。

また近年、複写機画像の高画質化への要求が強くなっている。これに対して、トナーの粒径を細かくして、高画質を目ざしているが、このトナーの小粒径化によってもトナーの表面積が増えるの

で、帯電量が大きくなり、過大となりやすくなる。

このように、帯電が過大になると、感光体上からトナーが転写しにくくなり、感光体上の残留トナーが多くなるため、クリーニング工程で捕集しきれないトナーが出やすくなる。又、感光体に強く帯電し、付着するため、クリーニング不良が発生し易くなる。

これらのクリーニング工程で除去しきれないトナーが帯電部材に付着し、帯電能力の低下や感光体にフィルミングが生じてしまう。

又、粒径が細かいと、トナー相互の接触点が多いので、トナーの流動性が悪くなる。そのため、クリーニング工程でトナーの凝集が起こり、クリーニング不良が発生する。

そこで、帯電が過大になるのを防止する目的で導電粉の添加、低帯電性物質の添加、逆極性物質の添加などが行なわれているが、それぞれ欠点を有している。

まず、導電粉添加では、高湿下での帯電量の低

下が顕著で、画像濃度ムラ、カブリの弊害が生じる。また、導電粉は、一般に有色であるため、カラートナーの色彩に悪影響を及ぼす。

また、低帯電性物質の添加（たとえば特開昭56-92545号公報、特開昭60-217368号公報など）では、十分な流動性付与効果を得るためには、多くの添加量を必要とし、帯電量を下げすぎてしまったり、または、十分な流動性付与効果が得られないことが多い。

また、逆極性物質の添加では、逆極性物質に粗粒が含まれていると、トナーがそれを中心として凝集し、逆極性のトナー塊が生成することがある。このトナー塊は、非画像部に現像され、画質を悪化させてしまう。よって、粗粒またはトナー塊を除去する工程が必要となる。

〔発明が解決しようとする課題〕
本発明は以上の点に鑑みなされたもので、帯電部材と被帯電体との接触を十分に保つことができ、帯電部材と被帯電体との固着を防止し、さらに帯電部材の導電ゴムに含まれる可塑剤を被帯電

体へ付着させたり、それによるトナーの帯電部材表面への固着を防ぎトナーの被帯電体へのフィリングによる帯電不良や帯電ムラを起こさない帯電工程と、高解像度、高精細な画像が得られ、且つ現像、転写及びクリーニング工程を経た後、被帯電体上に残留することが極めて少なく、帯電部材表面にも被帯電体表面にも固着の生じないトナーを用いた現像工程、転写工程及びクリーニング工程とからなる画像形成方法及びカラートナーを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明の特徴とするところは、少なくとも非磁性着色剤含有スチレン系樹脂粒子と無機酸化物および有機樹脂粒子とを含むカラートナーにおいて、

①結着樹脂であるスチレン系樹脂が、GPCによる分子量分布の分子量10000以下に少なくとも1つの極大を有し、分子量10000以上には極大がなく、分子量分布の10000以下、10000～50000、50000以上の範囲の面積A、B、Cの割合がそれ

ぞれ55～80%、5～25%、5～20%であり、
②該有機樹脂粒子が、20～800 μm の粒径を有し、比電気抵抗が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ であり、かつ、本発明で用いるキャリアと摩擦帯電させたときに、着色剤含有スチレン系樹脂粒子と逆極性に帯電し、
③トナーの体積平均径が6～10 μm であり、5 μm 以下の粒径を有するトナー粒子が15～40個数%、12.7～16.0 μm が0.1～5.0体積%、16 μm 以上が1.0体積%以下含有され、6.35～10.1 μm のトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d} v}{N} \leq 14$$

ここでV：6.35～10.1 μm の粒径を有するトナー粒子の体積%

N：6.35～10.1 μm の粒径を有するトナー粒子の個数%

$\bar{d} v$ ：全トナー粒子の平均体積径

を満足することを特徴とするカラートナーおよび該トナーを用いた接触帯電系の画像形成方法にある。

本発明ではキャリアとの帯電性が着色剤含有樹脂粒子と逆極性である添加剤について種々検討した結果、比電気抵抗が $10^8 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ の範囲にあり、粒径が20～80 μm である球形の有機樹脂粒子を適量添加することによって、トナーの帯電量を好適なレベルにコントロールすることができ、さらに帯電に起因する付着力を弱めトナー凝集体を生成しにくくすることを見出したのである。

さらに、トナーを小径化すると、トナーとキャリアの接触点が増え、キャリアスベントが起こりやすくなったり、トナーとトナーの接触点が増え、トナーブロッキングが起りやすくなる。これに対して、20～80 μm と適度な大きさの球形の有機樹脂粒子が良好なスペーサーとなり、良い効果を及ぼす。トナーブロッキングに対しては、逆極性樹脂粒子の材質をトナー樹脂よりもTgの高いものを用いるとより一層効果的である。

従来、逆極性の樹脂粒子をトナーに添加する例はいくつか見られ、たとえば、特開昭54-45135号公報や、特公昭52-32256号公報では、トナー粒径

より小さな無色の樹脂粒子の添加が提案されている。

しかし、これらの例では、トナーと逆極性樹脂粒子は、別々に挙動し、現像時にトナーは潜像部に付着するのに対して、逆極性樹脂粒子は背景部に付着するとしている。

すなわち、逆極性樹脂粒子は、トナーの帯電を助長する働きをしていることになる。しかしながら、本発明では、トナー粒径に対して十分小さな逆極性樹脂粒子を用い、トナーと強く付着させ、一体となって挙動させることに特徴がある。すなわち、逆極性樹脂粒子の働きとしては、トナーの帯電を適度に抑制していることになる。

また従来逆極性樹脂粒子は、大きな帯電量を持たせるのが困難な磁性トナーに対して、帯電を補助する目的で用いられていた。それに対して、本発明では、むしろ帯電が過大になりやすい非磁性カラートナーに対して用いることに特徴がある。

以下、本発明を詳細に説明する。
本発明に用いる逆極性の有機樹脂粒子の比電気

抵抗は $10^8 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ の範囲にあることが必要である。従来の樹脂の如く $10^{14} \Omega \text{cm}$ よりも高抵抗であると、逆極性樹脂粒子自体の帯電が高くなりすぎて凝集体が生じ、非画像部にトナーと共に飛翔してカブリが生じてしまう。また、逆極性樹脂粒子の帯電が高すぎると、トナーの流動性が悪化し、画像濃度も低くなってしまう。逆に $10^8 \Omega \text{cm}$ よりも小さいと、特に高温高湿下においてトナー粒子の帯電量が低下し、結果としてトナー飛散やカブリを生じてしまう。

また、本発明に用いる有機樹脂粒子の粒径は、トナーの平均粒径よりも十分に小さく、 $20 \sim 80 \text{nm}$ である必要がある。好ましくは $30 \sim 600 \text{nm}$ の粒子径を有するものが良い。粒径が 800nm よりも大きいとトナー表面への付着力が弱くなって遊離してしまう粒子が多くなり、本発明の効果が希薄になるだけでなく、クリーニング不良が発生したりする。なお、本発明における有機樹脂粒子の粒子径は、CAPA-500型(堀場製作所製)にて測定した体

積平均粒子径である。

本発明に用いられる逆極性樹脂粒子を構成するモノマーは特に限定されるものではないが、トナーの帯電量等を考慮し選択する必要がある。本発明に用いることのできる付加重合性を有するモノマーの具体例として次の各モノマーを挙げることができる。

即ち、スチレン及びその誘導体、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンの如きハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等が挙げられる。

また、付加重合性不飽和カルボン酸類、即ちアクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、 α -エ

チルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸の如き付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、又はマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸の如き付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

また、これらカルボン酸の金属塩化したものも用いることができ、この金属塩化は重合終了後に行うことができる。

また、前記付加重合性不飽和カルボン酸とアルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、アラキルアルコール、アルケニルアルコールの如きアルコールとのエステル化物等が挙げられる。そして、上記アルコールの具体例としてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシル

アルコールの如きアルキルアルコール；これらアルキルアルコールを一部ハロゲン化したハロゲン化アルキルアルコール；メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、エトキシエトキシエチルアルコール、メトキシプロピルアルコール、エトキシプロピルアルコールの如きアルコキシアルキルアルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールの如きアラルキルアルコール；アリルアルコール、クロトニルアルコールの如きアルケニルアルコールが挙げられる。

また、前記付加重合性不飽和カルボン酸より誘導されるアミド及びニトリル；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンの如き脂肪族モノオレフィン；塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、1,2-ジクロルエチレン、1,2-ジブロムエチレン、1,2-ジヨードエチレン、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンの如きハロゲン化脂肪族オレフィン；1,3-ブタ

ジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、3-メチル-2,4-ヘキサジエンの如き共役ジエン系脂肪族ジオレフィンが挙げられる。

更に酢酸ビニル類、ビニルエーテル類；ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物が挙げられる。

本発明に係る微粉末にはこれらモノマー1種又は2種以上を重合したものをを用いることができる。

本発明に用いる逆極性樹脂粒子は1種類だけを用いることに限定されるものではなく、複数の種類を併用することができる。

また、本発明に用いられる逆極性樹脂粒子の製造方法としては、スプレードライ法、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、機械粉碎法など、球形微粒子を製造できる方法ならどの方法でも用いることができる。この中で特に適しているものとして、残存乳化剤が皆無である為、トナーの帯電性を阻害せず比電気低

抗値の環境変動が少ないソープフリー重合法が挙げられるが特に限定されるものではない。

逆極性樹脂粒子は、必要に応じて粒子表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、金、銀等の金属を蒸着法やメッキ等で表面処理する方法、又は上記金属や磁性体、導電性酸化亜鉛等の金属酸化物などをイオン吸着や、外添などにより固定させる方法、顔料又は染料、さらには重合体樹脂等々摩擦帯電可能な有機化合物をコーティングや外添などにより担持させても良い。

また、本発明に用いる逆極性樹脂粒子の分子量分布は、ピーク分子量が1万～500万の範囲にある必要があり、好ましくは、2万～100万の範囲にあるのが良い。ピーク分子量が500万より大きい場合は、カラートナーの定着性に悪影響を与え、1万よりも小さい場合には、磁性粒子を汚染したり、耐ブロッキング性が悪くなる。

本発明をより効果的にするためには、前述の樹脂粒子と流動向上剤とを併用するのが良い。特に

流動向上剤としては、疎水性の無機酸化物が最適である。すなわち疎水性の無機酸化物は、帯電性と流動性付与という点で逆極性樹脂粒子を補う働きをする。そのため、BET比表面積は $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上でないと十分な働きが得られない。より好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上が良い。

このような疎水性無機酸化物としては、特に、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応、或は物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチ

ルシラザン、トリメチルシラン、トリメチルク
 ロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチ
 ルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ア
 リルジメチルククロルシラン、アリルフェニルジ
 クロルシラン、ベンジルジメチルククロルシラン、ブ
 ロムメチルジメチルククロルシラン、 α -クロルエ
 チルトリクロルシラン、 p -クロルエチルトリク
 ロルシラン、クロルメチルジメチルククロルシラ
 ン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチ
 ルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアク
 リレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジ
 メチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラ
 ン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチル
 ジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロ
 キサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサ
 ン及び1分子当り2から12個のシロキサン単位を
 有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに
 結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサ
 ン等がある。これらは1種或は2種以上の混合物
 で用いられる。

単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液
 を重合させることによりトナーを得る重合トナー
 製造法等それぞれの方法が応用できる。

本発明のカラートナーにおいて、トナーの体積
 平均粒径が6~10 μ mであり、5 μ m以下の粒径を有
 するトナー粒子が15~40個数%、12.7~16.0 μ mが
 0.1~5.0体積%、16 μ m以上が1.0体積%以下含
 有され、6.35~10.1 μ mの粒径のトナー粒子が下記
 式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d}_v}{N} \leq 14$$

ここでV: 6.35~10.1 μ mの粒径のトナー粒子
 の体積%

N: 6.35~10.1 μ mの粒径のトナー粒子
 の個数%

\bar{d}_v : 全トナー粒子の平均体積径

を満足する粒度分布を有する時、効果はより顕著
 である。

上記の粒度分布を有するトナーは、感光体上に
 形成された潜像に忠実に再現することが可能であ

る。市販品としては、タラノックス-500(タルコ
 社)、アエロシル(AEROSIL)R-972(日本アエロシ
 ル社)等がある。その添加量は、着色剤含有樹脂
 粒子に対して0.3~2重量%である。

この添加量は、後述する樹脂粒子の粒度分布と
 も関係するが、0.3重量%未満では適度な流動性
 が達成できにくくなり、2重量%以上であるとト
 ナー飛散やカブリなどの弊害が生じ易い。

本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性
 を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そ
 のような添加剤としては、例えばテフロン、ステ
 アリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑
 剤、あるいは定着助剤(例えば低分子量ポリエチ
 レン、低分子量ポリプロピレンなど)等がある。

本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロー
 ルミニーダー、エクストルーダー等の熱混練機に
 よって構成材料を良く混練した後、機械的な粉
 砕・分級によって得る方法、或は結着樹脂溶液中
 に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥するこ
 とにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき

り、網点及びデジタルのような微小なドット潜像
 の再現性にも優れ、特にハイライト部の階調性及
 び解像性に優れた画像を与える。更に、コピー又
 はプリントアウトを続けた場合でも、従来の非磁
 性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像を
 行うことが可能であり、経済性及び、複写機又は
 プリンター本体の小型化にも利点を有するもので
 ある。

更に詳しく説明をする。5 μ m以下の粒径の非磁
 性トナー粒子が全粒子数の15~40個数%更に好ま
 しくは20~35個数%が良い。5 μ m以下の粒径の非
 磁性トナー粒子が15個数%未満であると、高画質
 に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コ
 ピー又はプリントアウトを続けることによってト
 ナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子
 成分が減少して、本発明で示すところの非磁性ト
 ナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだ
 いに低下する恐れがある。又、40個数%を越える
 と、非磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じ易
 く、本来の粒径以上のトナー塊となり易いため、

荒れた画質となったり、解像性を低下させたり、又は潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中めけ気味の画像となり易い。

又、 $12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$ の範囲の粒子が $0.1 \sim 5.0$ 体積%であることが良く、好ましくは $0.2 \sim 3.0$ 体積%が良い。 5.0 体積%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、即ち、トナーのり過ぎが起こり、トナー消費量の増大を招く。一方、 0.1 体積%未満であると、流動性の低下により画像濃度が低下する恐れが有る。

又、 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒径の非磁性トナー粒子が 1.0 体積%以下であることが良く、更に好ましくは 0.6 体積%以下であり、 1.0 体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において感光体上に現像されたトナー粒子の薄層面に $16 \mu\text{m}$ 以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動をひきおこし、転写不良画像を発生する要因となり易い。又、非磁性カラートナー

の体積平均径は $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $7 \sim 9 \mu\text{m}$ が良く、この値は先に述べた各構成要素と切りはなして考えることはできないものである。体積平均粒径 $6 \mu\text{m}$ 未満では、グラフィック画像などの画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーのり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じ易い。これは、先に述べた潜像におけるニッシ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径 $10 \mu\text{m}$ を越える場合には解像度が良好でなく、又複写の初めは良くとも使用を続けていると画質低下を発生し易い。トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

即ち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キャノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては

前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1 \sim 5 \text{ml}$ 加入、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパチャーを用いて、個数を基準として $2 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明における着色剤含有樹脂粒子の結着樹脂として使用されるスチレン系樹脂としては、スチレン系樹脂がGPCによる分子量分布に於て分子量 10000 以下に少なくとも1つの極大を有し、分子量 10000 以上には極大がなく、分子量分布の 10000 以下、 $10000 \sim 50000$ 、 50000 以上の範囲の面積A、B、Cの割合がそれぞれ $55 \sim 80\%$ 、 $5 \sim 25\%$ 、 $5 \sim 20\%$ であることを満足していれば良い。

すなわち、ゲルパーミエーション(GPC)による分子量分布で、 $10,000$ 以下の成分が特にフルカ

ラー用トナーに最も重要な混色性、定着表面のフラット性に関係し、 $10,000 \sim 50,000$ の成分は、特に定着温度に関係し、 $50,000$ 以上の成分は、特に、オフセット性、マキツキ性、着色剤の分散性、現像性、耐久性などに関係している。

$10,000$ 以下の成分が 55% より少ないと混色性や定着表面のフラット性が悪い傾向であり、また、 80% より多いと、オフセット性、着色剤の分散性、現像性など悪くなる傾向である。また、 $10,000 \sim 50,000$ の成分の割合が 5% より少ないと、着色剤の分散性などが悪くなり、 25% より多いと定着性など問題となる。また、 $50,000$ 以上の成分が、 5% より少ないとオフセット性、マキツキ性、着色剤の分散性、現像性、耐久性、ハーフトーン再現性など問題となり、特に画像濃度、バックグラウンドの汚れなどが悪くなる傾向である。さらに 20% より多いと、定着性、混色性、定着表面のフラット性など問題となる。

上記結着樹脂であるスチレン系樹脂に使用できるモノマーの例としては、 α -メチルスチレン、

ビニルトルエン、クロルスチレンなどがあげられる。

また、本発明における結着樹脂として、アクリル酸類やメタクリル酸類等のモノマーを適宜混合して用いてもよい。アクリル酸類、メタクリル酸類及びその誘導体としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-テトラデシル、アクリル酸n-ヘキサデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステル類があげられ、同様にメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル

酸フェニル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸エステル類があげられる。更に前述のモノマー以外に、本発明の目的を達成しうる範囲で少量の他のモノマー、例えばアクリロニトリル、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルカルバゾール、ビニルメチルエーテル、ブタジエン、イソプレン、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル類、マレイン酸ジエステル類、酢酸ビニルなどが用いられても良い。

分子量分布調整のために、本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤としてジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペン

テルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA 日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートにかえたものが挙げられる。

多官能の架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレン

デート等があげられる。

樹脂の製造方法としては、公知の方法が用いられる。重合法は、溶液重合、懸濁重合、塊状重合法などが用いられ、2種以上の樹脂を組合せることにより、本発明の重合体を得ることができる。

2種以上の樹脂の混合は、トナー製造時の熱混練工程で行っても良いが、あらかじめ、樹脂同士を熱熔融状態で混合するか、溶剤を用いて溶解混合しても良い。

しかし、1種目の樹脂を溶液重合し、溶剤除去前に、2種目の樹脂のモノマーで開始剤などを溶解し、重合する方法が、本発明の重合体を得る方法として好ましい。これは、分子レベルでの2種の樹脂の分散が可能であるからである。また、この方法で重合体をつくる場合低分子量成分、高分子量成分のどちらを先に作っても良い。

さらに、このような、2段重合法は、溶液重合と溶液重合の組合せだけでなく任意の重合法の組合せを用いることができるがより反応処理工程を考慮すると溶液重合と懸濁重合の組合せが良い。

本発明において、キャリア表面への被覆樹脂としては電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料により適宜選択される。本発明においては、キャリア芯材表面との接着性を向上するために、少なくともアクリル酸（又はそのエステル）単量体およびメタクリル酸（又はそのエステル）単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5～70重量%とすることが好ましい。

上記共重合体の平均分子量は、キャリア芯材表面の被覆の均一性、被覆強度を考慮して数平均分子量が10,000～35,000好ましくは17,000～24,000、重量平均分子量が25,000～100,000好ましくは49,000～55,000であることが好ましい。

本発明に使用できるキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとして

は、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノマーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー（アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー）などがあり、メタクリル酸エステルモノマー（メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー）などがある。

本発明に使用されるキャリア芯材としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。又、その製造方法として特別な制約はない。以下に本発明に於る各測定法について述べる。

(1) 分子量の測定

本発明において、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）によるクロマトグラムの分子量に於る極大値は次の条件で測定される。

すなわち、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF（テトラヒドロフラン）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50～200 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が 6×10^3 、 2.1×10^3 、 4×10^3 、 1.75×10^4 、 5.1×10^4 、 1.1×10^5 、 3.9×10^5 、 8.6×10^5 、 2×10^6 、 4.48×10^6 のものをを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI（屈折率）

検出器を用いる。

なお、カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters製の μ -styragel 500、 10^3 、 10^4 、 10^5 の組み合わせや、昭和電工社製のShodex KF-80Mや、KF-801、803、804、805の組み合わせ、KA-802、803、804、805の組み合わせ、あるいは東洋曹達製のTSKgel G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHの組合せが望ましい。

(2) ガラス転移温度T_gの測定

本発明に於いては、示差熱分析測定装置（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用い測定する。

測定試料は5～20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30℃～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常温下で

測定を行う。

この昇温過程で、温度40～100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明に於けるガラス転移温度 T_g とする(第1図参照)。

(3) 帯電量の測定

測定法を図面を用いて詳述する。

第2図はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン13のある金属製の測定容器12に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:19の混合物又、外添剤の場合には1:49の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビジに入れ、約10～40秒間手で振盪し、該混合物(現像剤)約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ14をする。このときの測定容器12全体の重量を秤り W_1 (g)とする。次に、吸引機11(測定容器12と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口17

から吸引し風量調節弁16を調整して真空計15の圧力を250mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計19の電位をV(ボルト)とする。ここで18はコンデンサーであり容量をC(μ F)とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 (g)とする。このトナーの摩擦帯電量(μ c/g)は下記の如く計算される。

$$\text{トナーの摩擦帯電量}(\mu\text{c/g}) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

(但し、測定条件は23℃、60%RHとする。)

又測定に用いるキャリアは250メッシュバス、350メッシュオンのキャリア粒子が70～90重量%有するスチレン系樹脂コートフェライトキャリアを使用する。次に本発明に適用可能な接触帯電工程の具体例について説明する。本発明における帯電装置は例えば第3図のごときものである。3は被帯電体である感光体ドラムであり矢印方向に回転する。4は上記感光体ドラ

ム3に所定圧力をもって接触させた帯電部材である帯電ローラーである。Eはこの帯電ローラー4に電圧を印加する電源部で所定の電圧を帯電ローラー4の芯金4aに供給する。第3図においてEは直流電圧を示しているが、直流電圧に交流電圧を重畳したものでも良い。

本発明では、金属芯金4aに導電性ゴム層4bを設け、更にその周面に離型性被膜である表面層4cを設けた。その理由は、導電性ゴム層より外側に離型性被膜を設けることにより被帯電体である感光体と接触する部分へ導電性ゴムからの軟化剤がしみ出さないようにすることにある。そのため、軟化剤の感光体へ付着した場合の感光体の低抵抗化による画像流れ、残留トナーの感光体へのフィルミングによる帯電能力の低下を防止でき、帯電効率の低下が抑えられる。

さらに、帯電ローラーに導電ゴム層を用いることで帯電ローラーと感光体との十分な接触を保つことができ帯電不良を起こすようなこともない。

本発明においては、第4図のような帯電装置も使用可能である。ここでは、ブレード状の接触帯電部材を使用しているが、やはり電圧が供給される金属支持部材4'aにより導電性ゴム4'bを支持し、感光体ドラム3との当接部分に離型性被膜である表面層を設けることにより、前記例と同様の作用効果を得ることができる。

前述した例では帯電部材としてローラー状、ブレード状のものを使ったが、これに限るものではなく、他の形状についても本発明を実施することができる。

また、前記した例では帯電部材が導電ゴム層と離型性被膜から構成されているが、それに限らず、導電ゴム層と離型性被膜表面層間に感光体へのリーク防止のために高抵抗層、例えば環境変動の小さいヒドリンゴム層を形成すると良い。

離型性被膜には、ナイロン系樹脂PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)を用いることができる。又感光体としては、OPC、アモルファスシリコン、セレン、ZnO等が

使用可能である。特に、感光体にアモルファスシリコンを用いた場合、他のものを使用した場合に比べて、導電ゴム層の軟化剤が感光体に少しでも付着すると、画像流れはひどくなるので導電ゴム層の外側に絶縁性被膜したことによる効果は大となる。さらに、本発明の帯電装置は転写用として用いることも可能である。

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明する。

【実施例】

(樹脂合成例)

反応器にクメン200重量部を入れ、還流温度まで昇温した。これにスチレン/ブチルアクリレート=90/10の重量比のモノマー混合物にジ-tert-ブチルパーオキサイド8重量部を加えた混合物を、クメン還流下で4時間かけ滴下した。さらにクメン還流下(146℃～156℃)で溶液重合を完了し、クメンを除去した。得られたポリスチレンはTHFに可溶であり、 $M_w = 6000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、GPCのメインピークの位置する分子量は4700。

器を用い、レジン0.5～1.0g、抽出時間6時間で抽出した後の不溶分の乾燥重量から求めた。

表 1

レジン	分子量分布 (M_w)			ゲル%	Tg
	5万以上	5～1万	1万以下		
A	12	17	71	0%	58
B	7	22	71	0%	57
C	10	12	78	0%	55
D	20	20	60	0%	61
E	15	35	20	30%	60

実施例 1

樹脂合成例のレジン A 100重量部
フタロシアニン顔料 4重量部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩 2重量部
をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1～2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して本発明の粒度分布となるように2～10μmを選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子100重量部に、0.5

$T_g = 58^\circ\text{C}$ であった。

該ポリマーをaとし、このGPCチャートを第5図に示す。

次に、ポリマーa70重量部を、スチレン/ブチルアクリレート=80/20の重量比のモノマー30重量部とクメンの混合物に溶解し、溶液重合を行ない、レジンAを得た。

レジンAは、THFに可溶であり、 $M_w = 14000$ 、 $M_w/M_n = 4.1$ 、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ 、GPCのメインピークの位置する分子量は5100であった。GPCチャートを第6図に示す。

また、第7図に、ポリマーaを入れない場合のレジンAの分子量分布を示す。 $M_w = 37000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、GPCのピークの分子量27000、 $T_g = 58^\circ\text{C}$ であった。

以下、レジンB～Eまで、スチレン/アクリル比、開始剤量、ポリマー混合の割合などを変え、適宜合成した。特にレジンEは、架橋剤(過酸化ベンゾイル)を約0.7%加えTHF不溶分であるゲル分を作った。このゲル分は、ソックスレー抽出

重量部のヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉末($-50\mu\text{c/g}$ 、BET $230\text{m}^2/\text{g}$)と、粒径が 55nm 、帯電量が $+140\mu\text{c/g}$ 、比電気抵抗が $3 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$ 、個数平均分子量75,000であるアクリル系樹脂粒子0.5部とを合わせて外添しシアントナーとした。

このシアントナーは、

体積平均径が	8.2 μ
5 μ 以下が	25個数%
12.7～16 μ が	1.9 体積%
16 μ 以上が	実質上 0 %
$\frac{V \times \bar{d}_v}{N}$ が	$\frac{63 \times 8.2}{47} = 11.0$

このシアントナー5重量部に対し、スチレン50%、メチルメタクリレート20%、2エチルヘキシルアクリレート30%からなる共重合体(数平均分子量21250、重量平均分子量52360)を重量平均粒径 45μ 、 35μ 以下4.2%、 $35 \sim 40\mu$ 、9.5%、 34μ 以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングした

キャリアを総量100重量部になるように混合し現像剤とした。

この現像剤を用いて、市販の普通紙カラー複写機（カラーレーザーコピー500、キャノン製）の帯電装置を第2図の構成となるように改造し、画出しを行った。

第2図において、帯電ローラー4の外径は、12mmであり、導電ゴム層4bはEPDM、表面層4cには厚み10μmのナイロン系樹脂を用いた。帯電ローラー4の硬度は54.5°(ASKER-C)とした。

現像コントラストは、

23℃/64%下で 300V

20℃/10%下で 360V

30℃/80%下で 250V

となるよう、印加電圧を調整して行った。その結果、各環境とも、画像濃度1.40～1.55と安定でかつ、カブリも全くない鮮明なものであった。さらに、クリーニング不良も発生せず、帯電効率の低下も認められなかった。

比較例1

行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.30と実施例1に比べて若干低下したものの良好な結果が得られた。

比較例3

実施例3のアクリル粒子に代えて、粒径が400μmであり、比電気抵抗が $5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ であって、帯電量が $+120 \mu\text{c/g}$ であるアクリル粒子を使用する以外は実施例3と同様にを行ったところ、凝集性の強いトナーとなり、画像にはカブリが生じた。またすべての環境で画像濃度が低下した。

比較例4

実施例1のアクリル粒子に代えて、粒径が80μmであり、比電気抵抗が $5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ であって、帯電量が $-70 \mu\text{c/g}$ であるアクリル粒子を使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、20℃/10%下で画像濃度が1.30から500枚で1.15に低下し、その後も回復しなかった。

実施例4～6

レジンB～Dを使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られ

実施例1において、アクリル樹脂粒子を使用しない以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、20℃/10%下で帯電ローラーの汚染が認められ、感光体上にフィルミングが発生し、画像劣化が生じた。

比較例2

実施例1の帯電装置において、表面層4cを設けない以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、感光体上にトナー融着が発生した。これは、帯電ローラーのゴムの軟化剤が原因と考えられる。

実施例2

実施例1の帯電装置において、表面層4cをPVdF樹脂とする以外は実施例1と同様にを行ったところ、良好な結果が得られた。

実施例3

実施例1のアクリル粒子に代えて、粒径が400μmであり、比電気抵抗が $7 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ であって、帯電量が $+270 \mu\text{c/g}$ であるアクリル粒子1.0重量部を使用する以外は実施例1と同様に画出しを

た。

比較例5

レジンEを使用する以外は実施例1と同様に画出しを行ったところ、画像は表面平滑性のない貧弱な画像となった。

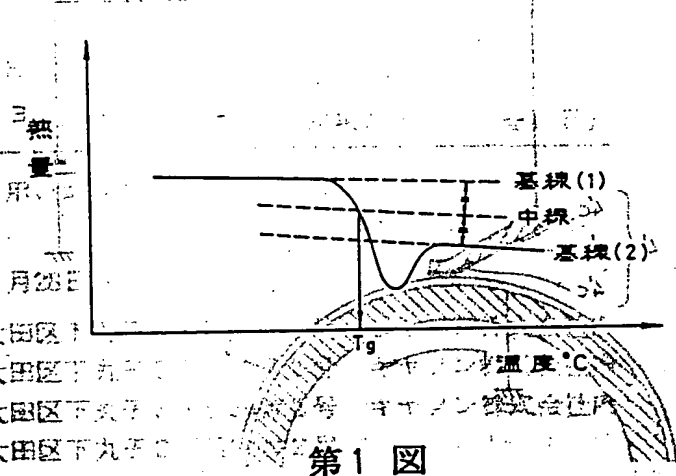
〔発明の効果〕

以上のように、このトナーを使用することにより、高解像度、高精細でかつ高画質なコピー画像が得られるとともに、低湿下でも帯電量が過大となることを防ぐことが可能となる。そのため、転写効率が上り、感光体上の残留トナーが少なくなり、又、残留トナーと感光体の間の付着力が小さくなるため、クリーニング不良及びクリーナーからのもれを防止することができる。又、十分な流動性が得られるため、クリーナー中で凝集することが少なく、トナー凝集によるクリーニング不良も防止できる。さらに、高湿下でも十分な帯電量が確保できるため、飛散、カブリが生じることもない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるガラス転移点温度を示すためのグラフであり、第2図はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図であり、第3図及び第4図は本発明に使用できる帯電装置の説明図であり、第5図～第7図は樹脂合成例で得た樹脂のGPCチャートを示す。

DSCによるT_gの測定



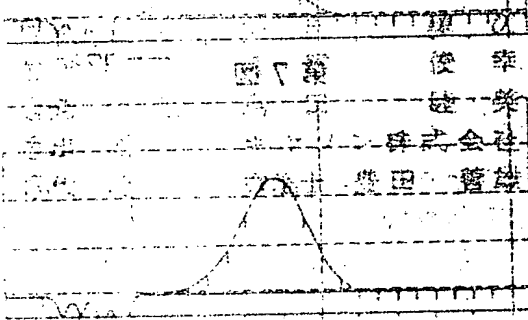
第1図

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善次郎 敬 介
" 渡 辺 敬 介

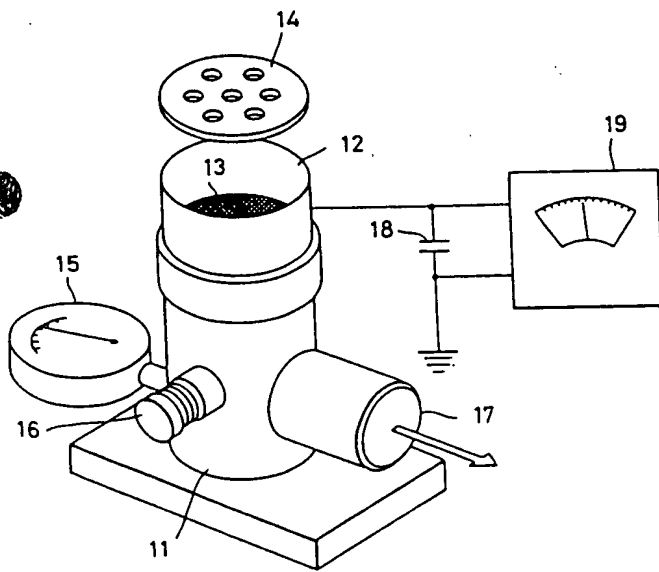
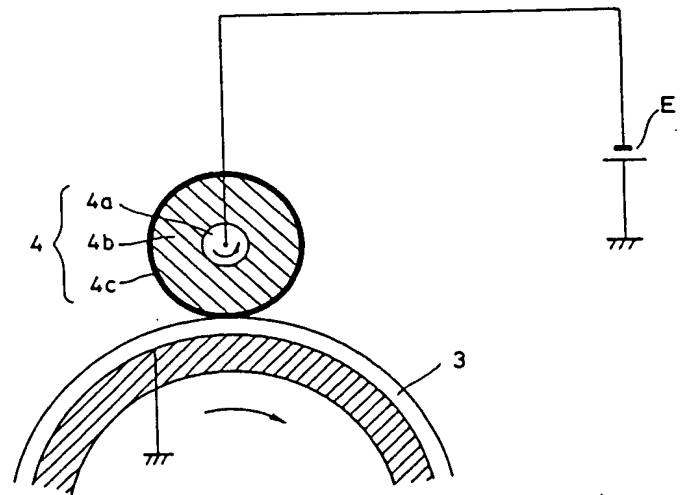
2 (1990) 3 月 28 日

東京都大田区
東京都大田区下丸子
東京都大田区下丸子
東京都大田区下丸子
外1名

図2

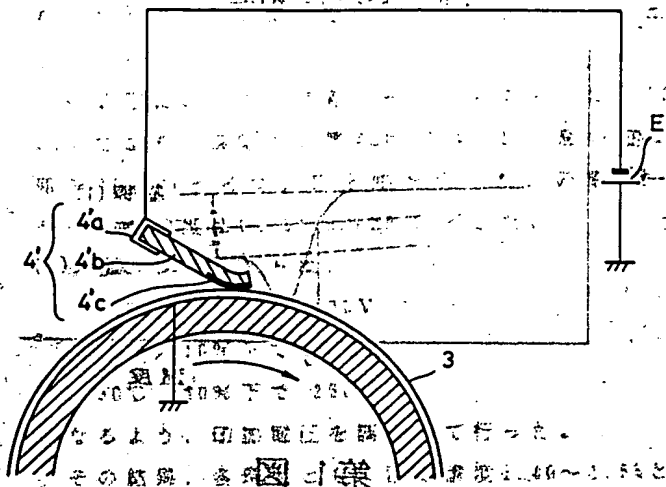


第3図



第2図

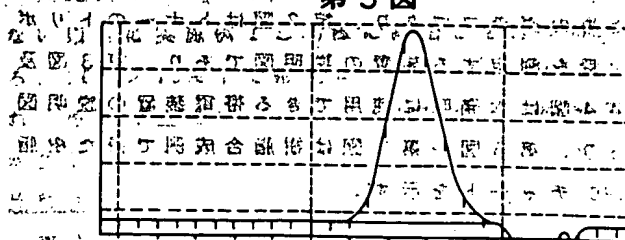
第4図



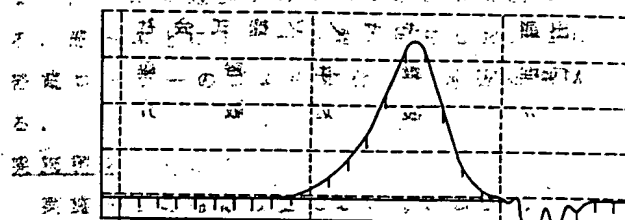
なるよう、印刷電版を露光して行った。
その結果、第4図に示すような構造が得られ、
実効電圧が、 7×10^4 V 程度であった。
また、ラミネーション不良も発生せず、常電
流の低下も認められなかった。

以上が、

第5図



第6図



第7図

